



El principio del BEP en la catálisis heterogénea de la reacción de HDS: caso de los sistemas catalíticos constituidos por sulfuros de metales de transición másicos

Iván Manchín* y Susana Martínez

PDVSA/INTEVEP, Gerencia de Investigación Estratégica en refinación
Caracas, 5101, Venezuela.

(*) manchini@pdvsa.com

Recibido: 28/05/2012

Revisado: 12/10/2012

Aceptado: 05/12/2012

Resumen

Se define un nuevo parámetro de tipo termodinámico como un descriptor de la energía del enlace metal-sulfuro que permite una correlación lineal con el logaritmo neperiano de la actividad de deshidrosulfurización (HDS). La correlación lineal obtenida reafirma el principio de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) y refuerza la idea de que aquellos descriptores que den cuenta adecuadamente de la energía del enlace metal-sulfuro tenderán a generar correlaciones lineales de mejor calidad con la actividad catalítica. Este resultado apoya aquellos modelos cinéticos donde el paso decisivo del proceso de HDS está asociado con la ruptura del enlace metal-sulfuro. En este estudio también se plantea la conjetura de la posible existencia de fases activas transitorias responsables de la catálisis del proceso de HDS.

Palabras clave: BEP; enlace; sulfuro; metal; transición; HDS; fase transitoria

Abstract

A new thermodynamic parameter is defined as a descriptor of the energy of the metal-sulfide bond. This parameter enables a linear correlation with the natural logarithm of the HDS activity. The linear correlation obtained reaffirms that those descriptors that account properly for the energy of metal-sulfur bond will tend to generate higher quality linear correlations with the catalytic activity. This result supports those kinetic models where the decisive step in the HDS process is associated with the rupture of metal-sulfur bond. This study raises the conjecture of the possible existence of transient active phases responsible for the catalysis of HDS process.

Keywords: BEP; bond; sulfur; metal; transition; HDS; transient phase.

Introducción

Se prevé una producción masiva sin precedentes en Venezuela de crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco. Esta cantidad de crudo necesita su refinación. En particular, uno de los mayores retos es la reducción de los niveles de azufre de los productos derivados de la refinación de estos crudos pesados, debido a las cantidades de azufre típicas de los crudos extrapesados venezolanos. El proceso de deshidrosulfurización (HDS) ha sido usado para la eliminación del azufre presente en los productos refinados del petróleo. Se han hecho grandes esfuerzos en la búsqueda de correlaciones entre la actividad catalítica hacia HDS con la estructura de los catalizadores. Estas correlaciones se apoyan en el principio de Sabatier o en el principio Brønsted-Evans-Polanyi (BEP)¹. El principio Sabatier establece que la interacción entre un reactante y un catalizador (para generar

algún producto) no puede ser demasiado fuerte ni demasiado débil, debe ser justo lo necesario para maximizar el rendimiento hacia un dado producto. Esta es la razón por la cual las gráficas de actividad catalítica contra algún parámetro que dé cuenta de la interacción del reactante con el sistema catalítico, genera una curva de tipo volcano (curvas con forma de volcán). Por otro lado, el principio de BEP establece que existe una correlación lineal entre la actividad catalítica con algún parámetro que describa o esté asociado con la energía de activación del paso lento de la reacción en estudio. Los catalizadores usados en HDS son sulfuros de metales de transición (SMT). Para este tipo de sistemas catalíticos y de proceso se ha usado descriptores asociados con la energía del enlace metal-sulfuro. La correlación actividad a HDS contra algunos de esos descriptores ha dado curvas tipo volcano, y para otros tipos de descriptores han dado correlaciones lineales. En este estudio se propone una metodología para el

cálculo de la energía del enlace metal-sulfuro basada en principios termodinámicos. Este parámetro se simboliza como ED(M-S) (E=Energía, D=Disociación, M-S=Enlace Metal-Sulfuro). Este parámetro genera una correlación lineal con la actividad catalítica a HDS.

Metodología

Materiales:

La relación del BEP establece una linealidad entre la energía de activación (E_a) con el cambio de energía del paso lento de un proceso químico (ΔE) para una misma familia química¹:

$$E_a = a \cdot \Delta E + b \quad (1)$$

Existe una proporcionalidad entre la velocidad de reacción (V) con la actividad catalítica ($ActCat$):

$$V = k \cdot ActCat \quad (2)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La ley de velocidad del paso lento de un proceso se define como:

$$V_{Lento} = k_c \cdot [RS] \cdot [s] \quad (3)$$

donde $[RS]$ es la concentración de reactivo (por ejemplo Tiofeno), $[s]$ es la concentración de sitios de la fase activa, y k_c es la constante cinética, cuya forma matemática se expresa a través de la ecuación de Arrhenius como:

$$k_c = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

La actividad catalítica $ActCat$ necesariamente tiene que ser proporcional a la constante cinética del paso lento del proceso en estudio:

$$ActCat = k' \cdot k_c \quad (5)$$

donde k' es una constante de proporcionalidad. Si se sustituye la ec.(4) en la ec.(5), y luego se aplica logaritmo neperiano, se obtiene:

$$\ln(ActCat) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k') \quad (6)$$

Sustituyendo la ec.(1) en la ec.(6) se obtiene:

$$\ln(ActCat) = a' \cdot \Delta E + b' \quad (7)$$

$$a' = -\frac{a}{RT} \quad (8)$$

$$b' = \ln(k') - \frac{b}{RT} \quad (9)$$

Los parámetros a' y b' son constantes si, y sólo si; T es constante. La relación (7) es el principio del BEP aplicado a una serie de catalizadores, y donde se asume que la estructura del estado de transición, es constante para todos los

catalizadores de la serie. La ec. (7) indica que debe haber, en una serie catalítica, una relación lineal entre $\ln(ActCat)$ y ΔE , siempre y cuando, se conserve el mecanismo. Para el caso del proceso de HDS, y para una serie catalítica constituida por un conjunto de SMT tipo bulk, se asume que el paso lento del proceso de HDS está asociado con la ruptura del enlace C-S de RS y la formación del enlace M-S, entonces, el parámetro ΔE está asociado a la energía del enlace M-S. Por lo tanto, en la medida que se tenga un mejor descriptor de la energía de enlace M-S, entonces, la correlación entre $\ln(ActCat)$ y dicho descriptor tenderá a ser lineal acorde con la ec. (7).

Después de lo revisado hasta ahora, hay tres aspectos cruciales, y que a nuestro entender explican las distintas formas de las correlaciones entre la actividad con los parámetros propuestos por los autores como descriptores del enlace M-S:

- En la medida que se propongan parámetros que tiendan a representar adecuadamente a ΔE , entonces, las correlaciones con la actividad catalítica con dichos parámetros tenderán a ser lineales (como lo establece el principio del BEP).
- En la medida que los parámetros propuestos describan adecuadamente a la energía de interacción entre el reactante con el catalizador (ΔE_{int}), entonces, las correlaciones de la actividad catalítica con dichos parámetros tenderán a ser curvas tipo volcanso.
- En la medida que la interacción reactante con el catalizador tienda a ser el paso lento de la reacción en estudio, la correlación entre la actividad catalítica con algún parámetro que describa adecuadamente a ΔE_{int} tenderá a ser lineal.

Metodología para el cálculo de la energía de disociación del enlace metal-sulfuro basada en principios termodinámicos.

No hay equivalencia entre la entalpía estándar de formación de un compuesto y su energía de cohesión. El primero es un concepto de valor operacional: Cambio de energía de un proceso químico que transforma los elementos en su estado estándar en un dado compuesto. La energía cohesiva es un proceso químico que transforma un compuesto en sus átomos constitutivos en estado gaseoso, en otras palabras, es la atomización de un dado compuesto. En el caso de un SMT, el estado normal del elemento de transición es el metal sólido, y el estado estándar de azufre es también un estado sólido. Una manera operativa de definir la energía de un enlace sería: como aquella fracción de la energía total cohesiva del compuesto que puede ser asignada a un dado enlace. Sin embargo, asignar o establecer enlaces en un compuesto sólido no es obvio. Vale la pena mencionar la definición de Pauling de enlace químico²: "Nosotros diremos que hay un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en el caso que

las fuerzas actuantes entre ellos sean tales que, lleven a la formación de un agregado con suficiente estabilidad para hacerlo conveniente al químico, el considerarlo como una entidad molecular independiente". Por lo tanto, si existe una entidad molecular, entonces, existen enlaces químicos. El problema es definir los enlaces entre los átomos que constituyen la entidad molecular o agregado, entonces, se necesita establecer un criterio, o propuesta a priori, para definir un enlace, con la esperanza de que este criterio, se aproxime a la energía de enlace, o por lo menos, este criterio, o definición arbitraria, genere resultados fructíferos, o útiles, para las correlaciones que se están buscando entre actividad catalítica con energía de enlace.

Pecoraro y Chianelli³ definen un parámetro ΔH_M de la siguiente manera:

$$\Delta H_M = \frac{1}{a} \cdot \Delta H \quad (10)$$

donde ΔH es la entalpía de la reacción:



El parámetro "a" en la ec. (10) es la cantidad de átomos de M del sulfuro $M_a S_b$. Pecoraro y Chianelli graficaron la actividad a HDS (definido como moles convertidos de RS por unidad de área) contra ΔH_M y encontraron una curva aproximadamente tipo volcano pero con muchas desviaciones, respecto a las correlaciones tipo volcano encontradas haciendo la gráfica de actividad HDS contra posición en la tabla periódica. Norskov *et al.*⁴ definen un parámetro ΔH_S de la siguiente manera:

$$\Delta H_S = \frac{1}{b} \cdot \Delta H \quad (12)$$

Las gráficas de las actividades de HDS definidas como moles convertidos de RS por mol de SMT, y por área contra ΔH_S dan correlaciones con una tendencia lineal evidente, pero con desviaciones importantes.

Toulhoat *et al.*⁵ definen un parámetro X_S como:

$$X_S = \left(\frac{1}{n_{bond}} \right) \cdot \Delta H_{coh} \quad (13)$$

donde n_{bond} es el número de enlaces M-S presentes en la celda unitaria cristalina de un dado SMT. El parámetro ΔH_{coh} es una entalpía cohesiva del SMT y la cual se define como:

$$\Delta H_{coh} = \Delta H_f^0(M_a S_b) - a \cdot \Delta H_{SubM} - b \cdot \Delta H_{SubS} \quad (14)$$

donde $\Delta H_f^0(M_a S_b)$, ΔH_{SubM} y ΔH_{SubS} son los calores de formación del $M_a S_b$, del metal gaseoso (calor de sublimación del metal) y del azufre gaseoso (calor de sublimación del azufre) respectivamente. La graficación de

la actividad a HDS (definida en moles convertidos por mol de SMT) contra X_S da un volcano.

A continuación se va hacer la deducción de un parámetro alternativo para definir la energía del enlace M-S, la cual se simboliza como ED(M-S) y que también se fundamenta en principios termodinámicos, sin embargo, la aproximación para definir este parámetro es distinta de las planteadas por otros autores. El punto de partida es la definición de Eley⁶ de la energía de enlace metal-metal ED(M-M) en sistemas metálicos tipo bulk:

$$ED(M-M) = \frac{1}{6} \Delta H_{SubM} \quad (15)$$

Siguiendo este mismo criterio, se propone en este estudio, calcular una energía de enlace S-S en el azufre sólido ED(S-S) mediante la siguiente relación:

$$ED(S-S) = \frac{1}{6} \Delta H_{SubS} \quad (16)$$

Dada una fase de un SMT cuya estequiometría es $M_a S_b$, se define la siguiente reacción de formación a partir de sus elementos:



El calor producido en esta reacción es por definición, la entalpía de formación del sulfuro $M_a S_b$ ($\Delta H_f^0(M_a S_b)$), por otro lado, el parámetro $\Delta H_f^0(M_a S_b)$ se calcula mediante una regla clásica de la termodinámica, la cual establece que el calor liberado por un proceso químico es igual a la energía de los enlaces rotos menos la energía de los enlaces formados⁷. Aplicando esta regla al proceso de la reacción (17), se obtiene:

$$\Delta H_f^0(M_a S_b) = a \cdot ED(M-M) + b \cdot ED(S-S) - NEMS \cdot ED(M-S) \quad (18)$$

donde ED(M-S) es la energía de disociación del enlace del metal-azufre de la fase $M_a S_b$. El parámetro NEMS es el número de enlaces M-S por mol presentes en dicha fase del SMT. El parámetro NEMS se calcula a través del criterio:

$$NEMS \approx b \quad (19)$$

Esta relación en palabras significa que cada sulfuro tiene asociado un enlace. Sustituyendo las ecuaciones (19), (16) y (15) en la ec. (18), y despejando el parámetro ED(M-S), se obtiene:

$$ED(M-S) = -\frac{\Delta H_f^0(M_a S_b)}{b} + \frac{a \cdot \Delta H_{SubM}}{6b} + \frac{\Delta H_{SubS}}{6} \quad (20)$$

En la tabla 1 se muestran los resultados de aplicar la ec. (20) a una serie de SMT. Los valores de los $\Delta H_f^0(M_a S_b)$ y ΔH_{SubM} para los distintos sulfuros fueron tomados de la base de datos termodinámicos del programa HCS3⁸, así como también el valor del parámetro ΔH_{SubS} .

Tabla 1: Valores de los parámetros termodinámicos $\Delta H_f(M_aS_b)$, $\Delta H(\text{SubM})$ de los SMT reportados en la base de datos del programa HSC3⁸ y los valores del parámetro ED(M-S) (en Kcal/mol) calculados en el presente estudio.

M_aS_b	a	b	DHf(M_aS_b)	DHSubM	ED(M-S)	M_aS_b	a	b	DHf(M_aS_b)	DHSubM	ED(M-S)
CdS	1	1	-35,7	26,7	51	NbS ₃	1	3	-84,0	172,4	49
Co ₉ S ₈	9	8	-197,0	102,4	55	Ni ₃ S ₂	1,5	1	-25,85	102,8	63
CoS	1	1	-19,8	102,4	48	NiS	1	1	-21,0	102,8	49
CoS _{1,33}	1	1,33	-28,6	102,4	45	NiS _{0,84}	1	0,84	-19,7	102,8	55
CoS ₂	1	2	-36,6	102,4	38	OsS ₂	1	2	-35,3	188,4	45
Cr ₂ S ₃	2	3	-87,0	95,0	51	Pd ₄ S	4	1	-16,5	90,0	88
CrS	1	1	-42,4	95,0	69	PdS	1	1	-17,0	90,0	43
CrS _{1,17}	1	1,17	-39,5	95,0	58	PdS ₂	1	2	-18,7	90,0	28
CrS _{1,2}	1	1,20	-35,5	95,0	54	PtS	1	1	-19,5	135,0	53
CrS _{1,33}	1	1,33	-37,3	95,0	51	PtS ₂	1	2	-19,9	135,0	32
Cu ₂ S	2	1	-19,4	80,7	57	ReS ₂	1	2	-42,7	185,2	48
CuS	1	1	-12,7	80,7	37	ReS ₃	1	3	-49,8	185,2	38
CuS ₂	1	2	-13,0	80,7	24	Rh ₂ S ₃	2	3	-62,7	132,4	47
Fe ₂ S ₃	2	3	-66,9	99,3	44	RhS _{0,889}	1	0,89	-20,0	132,4	58
FeS	1	1	-24,0	99,3	52	RhS _{1,333}	1	1,33	-28,5	132,4	49
FeS ₂	1	2	-41,0	99,3	40	RhS _{1,5}	1	1,5	-31,4	132,4	47
HfS ₂	1	2	-140,0	150,0	94	RhS _{1,875}	1	1,875	-35,0	132,4	42
Ir ₂ S ₃	2	3	-50,2	160,0	46	RhS _{2,3}	1	2,3	-39,7	132,4	38
IrS _{1,5}	1	1,5	-25,1	160,0	46	RuS ₂	1	2	-49,2	155,7	49
IrS ₂	1	2	-33,0	160,0	41	TaS ₂	1	2	-84,6	186,0	69
IrS _{2,667}	1	2,67	-39,0	160,0	36	TaS ₃	1	3	-90,0	186,0	51
MnS	1	1	-51,0	67,7	73	TiS ₂	1	2	-97,3	113,2	69
MnS ₂	1	2	-53,0	54,9	42	V ₂ S ₃	2	3	-125,0	122,0	66
Mo ₂ S ₃	2	3	-97,3	157,4	61	VS	1	1	-46,0	122,9	78
MoS ₂	1	2	-66,0	157,4	57	VS ₄	1	2	-46,0	122,3	44
MoS ₃	1	3	-74,0	157,4	45	WS ₂	1	2	-62,0	203,0	59
NbS	1	1	-50,0	172,4	90	WS ₃	1	3	-70,0	203,0	46
NbS _{1,65}	1	1,65	-75,1	172,0	74	ZnS	1	1	-48,0	31,2	64
NbS ₂	1	2	-84,8	172,0	68	ZrS ₂	1	2	-138,0	145,8	92

Un ejemplo permite ver cómo se aplica esta ecuación. Dado el sulfuro Fe₂S₃ (a=2,b=3) con $\Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{S}_3) = -66,9\text{Kcal/mol}$, $\Delta H_{\text{SubM}}^0 = 99,3\text{Kcal/mol}$, $\Delta H_{\text{SubS}}^0 = 66,917\text{Kcal/mol}$, calcular ED(Fe-S). Aplicando la ec (20), se obtiene:

$$ED(M-S) = -\frac{66,9}{3} + \frac{2 \cdot 99,3}{6 \cdot 3} + \frac{66,917}{6} = 44,5\text{Kcal/mol}$$

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los valores de los parámetros termodinámicos usados en este estudio para el cálculo del parámetro ED(M-S) (energía de disociación del enlace M-S en Kcal/mol). La primera columna contiene la fórmula del SMT. La segunda y tercera columnas de la Tabla 1 muestran los coeficientes estequiométricos “a” y “b” asociados a la fórmula condensada M_aS_b de los SMT (ver columna uno). La tercera columna (parámetro $\Delta H_f(M_aS_b)$) de la Tabla 1 contiene los valores de los calores de formación de los SMT

en Kcal/mol, los cuales fueron tomados de la base de datos del programa HSC3⁸. La cuarta columna (parámetro $\Delta H(\text{SubM})$) contiene los valores de los calores de sublimación del metal de transición en Kcal/mol, los cuales fueron tomados de la base de datos del programa HSC3⁸. La quinta columna (parámetro ED(M-S)) contiene los valores de energía de disociación del enlace M-S en Kcal/mol calculados por nosotros en este estudio a través de ecuación (20).

En la primera columna de la Tabla 2 se muestran las distintas fases encontradas por Pecoraro y Chianelli³ en sus sistemas catalíticos. La segunda y tercera columna de la Tabla 2 contienen los valores del parámetro de ED(M-S) calculados por nosotros en el presente estudio, y los valores del logaritmo neperiano de HDS (Ln(HDS)) reportados por Pecoraro y Chianelli³.

En la figura 1 está la gráfica Ln(HDS) contra ED(M-S). La gráfica muestra una correlación de tendencia lineal con un

factor de correlación de $r^2=0,65$, lo que indica que el parámetro ED(M-S) reivindica el principio del BEP, ya que ED(M-S) es un descriptor adecuado de la energía del enlace M-S, el cual, a su vez, debe estar asociado muy directamente con el parámetro ΔE (ver ecuación (7)) del paso lento del proceso de HDS. Es interesante hacer notar que la calidad de la correlación de la Figura 1 es mejor que la reportada por Norskov *et al.*⁴.

Tabla 2: Valores de ED(M-S) en Kcal/mol calculados en este estudio, y los valores del Ln(HDS) de los SMT reportados por Pecoraro y Chianelli³.

Fase	ED(M-S)	Ln(HDS)
Co ₉ S ₈	55	0,3
Cr ₂ S ₃	51	1,6
FeS	52	0,1
IrS ₂	41	5,2
MnS	73	-0,5
MoS ₂	57	2,1
NbS ₂	68	0,5
Ni ₃ S ₂	63	0,4
OsS ₂	45	4,1
PdS	43	2,5
PtS	53	2,8
ReS ₂	48	3,7
Rh ₂ S ₃	47	4,7
RuS ₂	49	4,1
TaS ₂	69	0,1
VS	78	0,1
WS ₂	59	1,2

Es interesante observar que hay sulfuros que presentan desviaciones importantes de la correlación mostrada en la figura 1, por ejemplo, los sulfuros FeS, Co₉S₈, y VS. Una explicación que se propone en este estudio, la cual llamamos “la conjetura de la fase activa”, es que la fase que reportan los autores, la fase observada, en realidad no es (en todos los sistemas catalíticos reportados para los sulfuros) la fase activa o responsable de la catálisis del proceso de HDS. En otras palabras, es posible que en algunos de los sulfuros, la catálisis de HDS la esté realizando alguna fase transitoria durante el proceso de HDS, y que la ED(M-S) de esa fase, sea la que debe ser usada para hacer la correlación de la figura 1, y no la ED(M-S) de la fase observada.

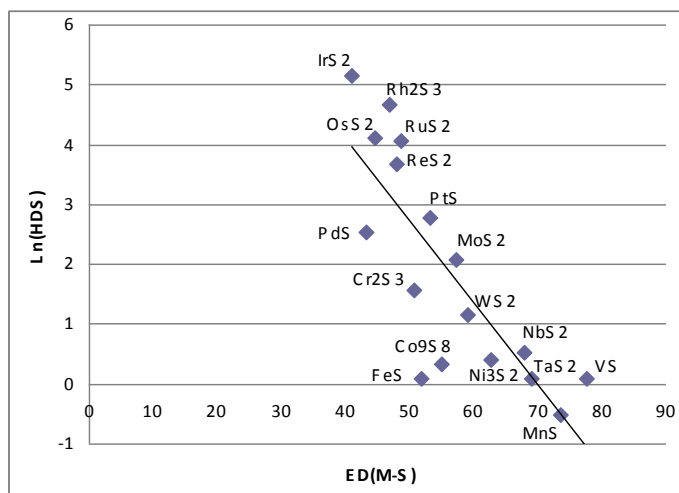


Fig. 1: Gráfica Ln(HDS) vs. la energía del enlace Metal-Sulfuro para las distintas fases de SMT estudiadas por Pecoraro y Chianelli³.

Conclusiones

Una redefinición de la energía del enlace metal-sulfuro en sulfuros de metales de transición abre posibilidades teóricas y prácticas en la investigación del proceso de HDS. La definición de un parámetro energético ED(M-S), permite establecer una correlación lineal con el logaritmo neperiano de la actividad a HDS, lo que permite reivindicar el principio del BEP, y lo más importante, es que este parámetro ED(M-S) está fuertemente asociado a la energética del paso lento del proceso de HDS, lo que permite un mayor entendimiento del proceso de HDS, y un mayor control en el diseño catalítico mediante la búsqueda de nuevas fases de sulfuros más activas para el proceso de HDS, así como también a descubrir cuáles pueden ser las fases activas transitorias que operan dentro del proceso de HDS.

Las ventajas de usar parámetros de tipo termodinámico como el ED(M-S) reside en que su cálculo es muy simple, y por lo tanto, lo hace muy accesible a los experimentalistas y donde se requiere de una simple hoja de cálculo.

Una recomendación, que se deriva de este estudio, para el uso práctico del parámetro ED(M-S), es la exploración de todas las fases reportadas en la literatura para los distintos sulfuros de metales de transición, especialmente en las tablas de difracción de Rayos-X, donde hay una gran cantidad de fases, que todavía no han sido tabuladas en las bases de datos termodinámicas. Por lo tanto, sería muy conveniente, que se hicieran estudios para la evaluación de las propiedades termodinámicas de las fases de los sulfuros que se encuentran en las tablas de Rayos-X, con el objetivo de evaluar los valores de sus respectivos parámetros ED(M-S), y con ello, encontrar evidencias de fases activas transitorias, y nuevas fases para el proceso de HDS.

Referencias

1. M. Boudart. "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim (1997).
2. L Pauling. "The nature of the chemical bond", pp. 6, Ithaca: Cornell University Press (1960).
3. T Pecoraro, R Chianelli. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. **J. Catal.**, **67**, 430-435 (1981).
4. J Norskov, B Clausen, H Topsøe. Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. **Catal. Lett.**, **13**, 1-8 (1992).
5. H Toulhoat, P Raybaud, S Kasztelan, G Kresse, J Hafner. Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: Back to Sabatier with first principle calculations. Symposium on Advances and applications of computational chemical modeling to heterogeneous catalysis presented before the division of petroleum chemistry, Inc. 213th National Meeting, American Chemical Society, San Francisco, CA, april 13-17 (1997).
6. D Eley. Calculation of Heats of Chemisorption. **Disc. Faraday Soc.**, **8**, 34-38 (1950).
7. E Dikerson. "Molecular Thermodynamics", W.A. Benjamin Inc., pp. 127-136 (1969).
8. HSC Chemistry V3.0, Outokumpo Research, program for thermodynamics calculation.